

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-061413

(43)Date of publication of application : 17.03.1988

(51)Int.Cl.

G11B 5/706

(21)Application number : 61-206450

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 01.09.1986

(72)Inventor : SUEYOSHI TOSHINOBU
ASADA SEIICHI

(54) MAGNETIC METALLIC POWDER AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM FORMED BY USING SAID POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the diffusion of the metal, alloy layers, etc., on a surface into particles and to obtain magnetic powder and recording medium having good corrosion resistance by providing a diffusion preventive layer between the nucleus part and surface layer of magnetic metallic powder.

CONSTITUTION: The diffusion preventive layer contg. elements having $\leq -0.7V$ oxidation-reduction potential and $\geq 1,000^{\circ}C$ m.p. is provided between the nuclear part of the magnetic metallic powder and the layer of Ni, Co, etc., on the surface. The internal diffusion of Ni, Co, etc., is thereby suppressed and the magnetic metallic powder having high satn. magnetization and excellent corrosion resistance is obtd. The quantity of the metal elements to form the metal and alloy layers near the surface is specified to $MF/Mc=0.5W50wt\%$ when the metal quantity in the nuclear part is designated as Mc and the metal quantity of the layer essentially consisting of Co and Ni as MF. The metal quantity of the diffusion preventive layer is specified to $Md/Mc=0.01W10wt\%$ when the metal quantity of said layer is designated as Md and the metal quantity of the nuclear part as Mc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61413

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月17日

G 11 B 5/706

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 金属磁性粉末およびこれを用いた磁気記録媒体

⑮ 特 願 昭61-206450

⑯ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑰ 発 明 者 末 吉 俊 信 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内
⑰ 発 明 者 朝 田 誠 一 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内
⑱ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

明 細 書

1. 発明の名称

金属磁性粉末およびこれを用いた磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) Feを主体とする金属または合金からなる核部とNiおよび/またはCoを主体とする金属、合金またはそれらの酸化物、NiおよびFe、またはCoおよびFeの合金またはそれらの酸化物、あるいはNi、CoおよびFeよりなる合金またはその酸化物からなる表面近傍層と、上記核部及び表面近傍層間に設けられた融点1,000℃以上で、かつ酸化還元電位が-0.7V以下の元素を含む中間層とからなることを特徴とする金属磁性粉末。

(2) 中間層が、Al、Si、Ti、Sn、Geの群から選ばれた少なくとも一つの酸化物または水和酸化物からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の金属磁性粉末。

(1) 項記載の金属磁性粉末。

(3) 有機高分子樹脂で結合された磁性粉からなる磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性粉の一部または全部が、Feを主体とする金属または

合金からなる核部と、Niおよび/またはCoを主体とする金属、合金またはそれらの酸化物、NiおよびFe、またはCoおよびFeの合金、またはそれらの酸化物、あるいはNi、CoおよびFeよりなる合金または、その酸化物からなる表面近傍層と、上記核部及び表面近傍層間に設けられた融点1,000℃以上で、かつ酸化還元電位が-0.7V以下の元素を含む中間層とからなる磁性粉を用いたことを特徴とする磁気記録媒体。

(4) 磁性粉の中間層がAl、Si、Ti、Sn、Geの群から選ばれた少なくとも一つの酸化物または水和酸化物からなることを特徴とする特許請求の範囲第(3)項記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属磁性粉および磁気記録媒体に係るもので、さらに詳しくは飽和磁化と耐食性の向上を図った磁性粉および磁気記録媒体に係わる。

〔従来の技術〕

磁気記録媒体用磁性粉には、 γ -Fe₂O₃、Co

エピタキシャル γ -Fe₂O₃、窒化鉄、六方晶フエライト粉末などが使用されている。この中、メタル粉末は飽和磁化が高く保磁力も高いという特徴をもっているため、高密度記録、高性能な磁気記録媒体用磁性粉として重用されている。

さらにメタル粉使用磁気記録媒体においても、高性能化が要望され、そのために微粒子化したメタル粉末の使用が進んでいる。

メタル粉末は、微粒子化すると酸化安定性が悪くなるという問題点を有する。

この問題点を解決しようとする方法として、メタル粉表面をそのメタルの酸化物層で被覆するとか、有機物被膜を形成するとか、耐食性合金被膜を形成するとかがある。

この中、耐食性合金被膜を形成する方法が、特開昭 59-31003号、特開昭 59-31004号に提案されている。この方法は、 α -FeOOH 表面に Ni 化合物を被着せしめ、焼結防止処理したのち、H₂ 気流中で加熱還元してメタル粉とするものである。しかしこの方法では、H₂ 還元時に還元さ

るものである。Ni、Co、Fe 以外の元素として、Cr、P、Mn、Mo、Ti などの元素 15 wt% 以下を含むことができる。また、この金属または合金層の一部または全部が酸化物からなるものでもよい。この層を構成する金属の量は、核部の金属量を Mc、Co、Ni 主体層の金属量を M_P とすると、 $M_P/M_C = 0.5 \sim 50 \text{ wt\%}$ が好ましい。0.5% 以下では耐食性向上効果が小さく、50% 以上では飽和磁化が小さくなり、また保磁力も極端に低下する。

この Co、Ni 主体層の平均厚さは $5 \sim 50 \text{ \AA}$ である。この層の平均厚さが 10 \AA 以下では層はほぼ全てが酸化物からなり、 $10 \sim 50 \text{ \AA}$ の間では一部が酸化物からなり、残りが金属または合金からなっている。

拡散防止層は、Ge、Al、Ti、Si などの酸化還元電位が -0.7 V 以下の元素を含む融点 1000°C 以上の酸化物、水和酸化物の層からなる。拡散防止層の金属または半金属の量を Md、核部の金属量を Mc とすると、 Md/Mc は $0.01 \sim 10 \text{ wt\%}$

れた Ni がメタル粉の内部にまで拡散し、耐食性向上効果は不十分であった。また金属磁性粉の飽和磁化が低下するという問題点もあった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、この Co、Ni および Fe からなる表面の金属あるいは合金層が粒子内部に拡散することをなくし、耐食性に優れた磁性粉および磁気記録媒体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、金属磁性粉末の核部と表面の Ni、Co 等の層との間に酸化還元電位が -0.7 V 以下の元素を含み、融点 1000°C 以上の層(以下拡散防止層と呼ぶ)を設けることにより、Ni、Co 等の内部拡散が抑制され、飽和磁化が高く、耐食性に優れた金属磁性粉が得られることがわかった。また、この磁性粉を使用した磁気記録媒体は飽和磁束密度が高く、耐食性に優れている。

表面近傍の金属、または合金層を形成する金属元素は、Co および/または Ni、Co および Fe、または Ni および Fe、Ni、Co および Fe よりな

る範囲が好ましい。0.01 wt% 以下では、拡散防止効果が小さく、10 wt% 以上では核部と Co、Ni 主体層との磁気的相互作用が弱くなり保磁力、角形が低くなり、磁性粉の飽和磁化も低下するためである。

なお、拡散防止層の金属または半金属は少なくとも 1 種以上使用することができる。

また、金属粉末の粒子間の焼結を防止するため、粒子の最外殻に、Al、Si、Cr、Ti などの公知の酸化物、水和酸化物も使用することもできる。焼結防止層に使用する金属または半金属の量を MA とすると、 MA/M_C は $0.5 \sim 10 \text{ wt\%}$ が好ましい。0.5 wt% 以下では焼結防止効果が小さく、10 wt% 以上では磁性粉の飽和磁化が小さくなるためである。

核部を形成する金属は Fe または Fe 以外の元素として 10 wt% 以下の Ni、Co、Ti、Cr、Al、Cu、Mn などを含ませた Fe を主体とする金属が好ましい。Fe または Fe を主体とする金属が好ましいのは磁性粉の飽和磁化が高くなるためである。

金属粉を製造するための原料には、通常、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₂O₃-Fe₃O₄などの針状粉が使用される。この原料粉をAl、Si、Ti等の水可溶性塩の水溶液中に分散させ、この分散液のPHを調整することによって、上記元素の水酸化物、あるいは不溶性化合物を原料粉表面に被着させる。ついで、このようにして処理した原料粉を、Ni、Coあるいは／およびFeの水可溶性塩の水溶液中に再分散し、この分散液のPHを調整して、Ni、Coあるいは／およびFeの不溶性化合物を原料粉の表面に析出させる。このように、本発明に基づく拡散防止層を設け、さらにその表面にNi、Co等の層を設けたのちH₂還元する。還元は300~600℃で行う。還元に先だつ熱処理は必須のものではないが、300~1000℃で行なってもよい。

このようにして得た磁性粉は微粒子化した場合、たとえば、比表面積SBET ≤ 60 m²/gの飽和磁化耐食性が高い。このため、この磁性粉を用いた

(実施例)

以下に実施例で本発明を説明するが、実施例は本発明に何らの制限を加えるものではない。

実施例1

FeSO₄ · 7H₂Oを200 g/lの組成で溶解した水溶液1500 lに、NiSO₄ · 6H₂Oを114 g/lの組成で溶解した水溶液50 lを攪拌しながら加えた。さらに200 g/lの組成のNaOH水溶液2000 lを滴下し、Fe(OH)₂とNi(OH)₂との共沈澱物を含むPH 13以上の懸濁液を得た。ついで、液を40℃に加温し、液中に1600 l/分の割合で空気を10時間吹込んで、Niを固溶した α -FeOOH(長軸長、0.4 μ m、軸比20)を得た。このNi含有 α -FeOOHを含む懸濁液を攪拌しながら132 g/lのNa₄SiO₄を含む水溶液15 lを加えた。ついで、CO₂ガスを吹込みPHを9以下にして表面にSiO₂ · nH₂Oを被着せしめた。これに190 g/lでNiSO₄ · 6H₂Oを溶解した水溶液150 lを加えた後、濃度200 g/lのNaOH水溶液を滴下し、PHを10にし

磁性記録媒体は飽和磁石密度、耐食性が高い。磁性記録媒体用有機結合剤には、ニトロセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニルなどの主バインダー、ウレタンなどの副バインダー、イソシアネートなどの架橋剤、またこれらの放射線硬化樹脂、熱硬化樹脂が用いられる。有機結合剤の他にも、カーボンなどの導電剤、Cr₂O₃、Al₂O₃、 α -Fe₂O₃、SiO₂、TiO₂などのフィラ材、ミリスチン酸などの潤滑剤を含むことができる。

磁性粉の含有率は通常60~85重量部の範囲、フィラ材含有率は通常2~20重量部、導電剤の含有率は1~20重量部、有機結合剤の含有率は10~25重量部、潤滑剤量は1~15重量部である。また、必要に応じて導電材の下塗り層、バックコート層を設けることもできる。

塗布厚は目的によって異なるが、通常0.3~4 μ mの範囲が好まれる。

基板には、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、金属薄膜、Al合金などが用いられる。

て表面にNi(OH)₂を沈着させ、水洗・濾過・乾燥した後、300℃の空气中で2時間熱処理を行った。これをPH 12のNaOH水溶液2000 l中に再分散し、濃度132 g/lのNa₄SiO₄水溶液80 lを加えた後CO₂ガスを吹込みPHを9以下にしてSiO₂ · nH₂Oを被着せしめた。この沈澱物を水洗・濾過・乾燥したのち、6 kgを分取し、500℃の空气中で3時間熱処理したのち、H₂中450℃で5時間還元した。冷却後、50~70℃で1000 ppmのO₂を含むN₂ガスを通気して表面を酸化した。このようにして得た金属粉末は長軸長約0.2 μ m、軸比約8、比表面積60 m²/gであった。

実施例2

実施例1と同様にして合成したSiO₂ · nH₂O被着Ni含有 α -FeOOH懸濁液を攪拌しながら、濃度202 g/lのCoSO₄ · 7H₂O水溶液150 lを滴下した。ついで、NaOH水溶液を滴下しPHを約10にして表面にCo(OH)₂を被着せしめた。これに濃度240 g/lのAl₂(SO₄)₃ · 18H₂O

を含む水溶液 45ℓ と NaOH 水溶液を PH が 7 ~ 10 になるように滴下し、表面に $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ を被せしめた。この沈澱を水洗、濾過、乾燥したのち 6ℓ を分取し、400℃ の空气中で 2 時間熱処理した、ついで 500℃ の H_2 中で 4 時間還元・冷却したのち、1000 ppm の O_2 を含む N_2 中 50 ~ 70℃ で表面酸化処理を行った。このようにして得た金属粉は長軸長約 0.25 μm、軸比約 10、比表面積 65 m^2/g であった。

実施例 3 ~ 5

拡散防止層、Ni、Co 主体層、焼結防止層を表 1 のようにしたことを除き、実施例 2 と同様にして金属粉末を合成した。

比較例 1

拡散防止層を設けなかったことを除き、実施例 1 と同様にして金属粉を合成した。

比較例 2

拡散防止層を設けなかったことを除き、実施例 2 と同様にして金属粉を合成した。

実施例 6

比表面積 48 m^2/g であった。

表 1

| | 拡散防止層 (wt%) | Co, Ni 主体層 (wt%) | 焼結防 止層 (wt%) | 磁気特性 | | | φ _B の 劣化率 (%) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------------------|
| | | | | H _c (Oe) | $\frac{B_{mu}}{H}$ (G/g) | $\frac{B_r}{H_c}$ | |
| 実施例 1 | Si/Fe = 0.5 | Ni/Fe = 9 | Si/Fe = 2.2 | 1450 | 124 | 0.51 | 2.7 |
| 2 | Si/Fe = 0.5 | Co/Fe = 9 | Al/Fe = 2.7 | 1510 | 128 | 0.53 | 3.4 |
| 3 | Al/Fe = 2.2 | Ni/Fe = 2 Co/Fe = 8.3 | Si/Fe = 1.5 | 1490 | 126 | 0.52 | 2.2 |
| 4 | Al/Fe = 1.2 Si/Fe = 0.5 | Ni/Fe = 1.2 Co/Fe = 15 | Si/Fe = 2.3 | 1390 | 131 | 0.52 | 3.5 |
| 5 | Si/Fe = 1.2 | Ni/Fe = 5 Co/Fe = 20 | Al/Fe = 5 Si/Fe = 0.5 | 1580 | 133 | 0.51 | 3.9 |
| 比較例 1 | — | Ni/Fe = 9 | Si/Fe = 2.3 | 1320 | 110 | 0.51 | 5.0 |
| 2 | — | Co/Fe = 9 | Al/Fe = 2.8 | 1610 | 114 | 0.52 | 4.7 |

実施例 7, 8

焼結防止層を表 2 のようにしたことを除き、実施例 6 と同様にして金属粉末を合成した。

50g の α-FeOOH (長軸長 0.4 μm、軸比 20) を 2ℓ の 0.5 N・NaOH 水溶液に加え、よく分散する。これに 1 M-Na₄SiO₄ 水溶液を 15 ml 加えて、よくかきまぜながら、CO₂ を吹込み、溶液の PH を 9 以下にして、α-FeOOH の表面に SiO₂・nH₂O を被着せしめた。この懸濁液に 1 M-NiSO₄ 水溶液 70 ml と 1 M-FeSO₄ 水溶液 25 ml とを混ぜ、1 N-NaOH 水溶液を徐々に滴下し、溶液の PH を 10 とし、粒子の表面に Ni および Fe の水酸化物を被着せしめた。次にさらに NaOH 水溶液を加えて、溶液の PH を 12 にしてから、1 M-Na₄SiO₄ 水溶液を 55 ml 加え、よくかきまぜながら CO₂ を吹き込んで、溶液の PH を再度 9 以下にして、SiO₂・nH₂O を被着せしめた。沈澱を水洗・濾過・乾燥した。これを 500℃ の空气中で 3 時間熱処理したのち、 H_2 中 450℃ で 4 時間還元した。冷却後、50 ~ 70℃ で 1000 ppm の O_2 を含む N_2 ガスを通気して表面を酸化した。

得られた金属粉末は長軸長 0.3 μm、軸比約 8、

比較例 3, 4, 5

拡散防止層を設けなかったことを除き、それぞれ実施例 6, 7, 8 と同様にして金属粉末を合成した。

比較例 6

拡散防止層を表 2 に示した組成に変えたことを除き、実施例 6 と同様にして金属粉末を合成した。

比較例 7

拡散防止層を表 2 に示した組成に変えたことを除き、実施例 7 と同様にして金属粉末を合成した。

表 2

| | 拡散防止層 (wt%) | Fe, Ni 主体層 (wt%) | 焼結防止層 (wt%) | 磁気特性 | | | f _s の劣化率 (%) |
|-------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|------------|------------------------------|-------------------|----------------------------|
| | | | | HC (Oe) | $\frac{B_s}{H_s}$ (emu/g) | $\frac{B_r}{H_s}$ | |
| 実施例 6 | Si/F _e = 0.5 | Ni/F _e = 7 | Si/F _e = 2.5 | 1550 | 134 | 0.51 | 3.1 |
| 7 | Al/F _e = 0.5 | " | Si/F _e = 3.5 | 1590 | 127 | 0.50 | 2.6 |
| 8 | Si/F _e = 0.8 | " | Al/F _e = 2.7 | 1540 | 125 | 0.52 | 2.9 |
| 比較例 3 | - | " | Si/F _e = 2.5 | 1530 | 132 | 0.51 | 6.4 |
| 4 | - | " | Si/F _e = 3.5 | 1580 | 130 | 0.51 | 5.4 |
| 5 | - | " | Al/F _e = 2.7 | 1550 | 128 | 0.50 | 6.1 |
| 6 | Si/F _e = 0.01 | " | Si/F _e = 2.5 | 1570 | 130 | 0.50 | 5.9 |
| 7 | Al/F _e = 10.5 | " | Si/F _e = 3.5 | 1560 | 118 | 0.51 | 2.3 |

実施例 9

実施例 1 の方法で合成した磁性粉を用いて、通常の方法で磁気記録媒体を作った。すなわち、3 ϕ 容盤のステール製ボールミル中に磁性粉末 100

実施例 9 と同様に試料テープを試作した。

実施例 9, 10, 比較例 8, 9 の試作テープの特性を表 3 に示す。

表 3

| | 磁気特性 | | | 出力(C) (dB) | C/N (dB) | B _m の劣化率 (%) |
|-------|--------|--------------------|--------------------------------|---------------|-------------|----------------------------|
| | HC(Oe) | B _m (G) | B _r /B _m | | | |
| 実施例 9 | 1390 | 3300 | 0.82 | 0 | 0 | 1.2 |
| 10 | 1430 | 3350 | 0.81 | +0.3 | +0.2 | 1.0 |
| 比較例 8 | 1265 | 2650 | 0.80 | -2.5 | -1.3 | 2.8 |
| 9 | 1530 | 2750 | 0.81 | -1.5 | -0.8 | 2.4 |

出力(C)はヘッドギャップ 0.3 μ m、ヘッド幅 20 μ m のセンダスト磁気ヘッドで波長 0.7 μ m の時の出力を測定し実施例 9 の値を基準とした相対値で示した。出力-雑音比(C/N)も同様である。

実施例 11, 12, 13

実施例 6, 7, 8 の方法で合成した磁性粉を用いて実施例 9 と同様に試料テープを試作した。

比較例 10, 11, 14

重量部と塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体 10 重量部とポリウレタン樹脂 6 重量部、ミリスチン酸 5 重量部、カーボンブラック 1 重量部、 α -Al₂O₃ 粉末 5 重量部、およびトルエン、メチルイソブチルケトンをそれぞれ 8.5 重量部ずつ入れ、これを 7 2 時間回転させ、よく分散させて、磁性ペーストを作製した。その後この磁性ペーストに、トルエン 40 重量部とポリイソシアネート化合物 2 重量部をさらに加え、磁性塗料を得た。これを厚さ 12 μ m のポリエステルベースフィルム上に、乾燥後の塗布厚が 4 μ m となるように塗布したのち、乾燥し、巻き取った。これを鏡面加工処理を行ない、次いで 1/2 インチ幅に裁断し、試料テープとした。

実施例 10

実施例 3 の方法で合成した磁性粉を使用したことを除き、実施例 9 と同様に試料テープを試作した。

比較例 8, 9

比較例 1, 2 の磁性粉を使用したことを除き、実

比較例 3 ~ 7 の方法で合成した磁性粉を用いて実施例 9 と同様に試料テープを試作した。

表 4

| | 磁気特性 | | | B _m の劣化率 (%) |
|--------|--------|--------------------|--------------------------------|----------------------------|
| | HC(Oe) | B _m (G) | B _r /B _m | |
| 実施例 11 | 1450 | 3400 | 0.82 | 1.2 |
| 12 | 1460 | 3350 | 0.81 | 1.0 |
| 13 | 1450 | 3250 | 0.82 | 1.0 |
| 比較例 10 | 1410 | 3300 | 0.80 | 2.6 |
| 11 | 1510 | 3350 | 0.81 | 2.3 |
| 12 | 1490 | 3200 | 0.79 | 2.5 |
| 13 | 1480 | 3250 | 0.80 | 2.5 |
| 14 | 1460 | 2850 | 0.81 | 1.0 |

実施例 11 - 12、比較例 10 ~ 14 のテープの特性を表 4 に示した。

〔発明の効果〕

上記の結果から明らかなように、本発明にもとづく、金属磁性粉の核部と、Co、Ni を主体とした表面層の間に拡散防止層を設けた磁性粉は、飽

和磁化の劣化率が低く耐食性に優れている。

また、本発明の磁性粉を使用した磁気記録媒体は飽和磁束密度が高く、出力、出力-雑音特性にすぐれている。また耐食性も約2倍とすぐれた性能を示している。

出願人 日立マクセル株式会社
代表者 永 井 厚